

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-099090**

(43)Date of publication of application : **05.04.2002**

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : **2001-210657**

(71)Applicant : **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **11.07.2001**

(72)Inventor : **HATAKEYAMA JUN**

(30)Priority

Priority number : **2000218490** Priority date : **19.07.2000** Priority country : **JP**

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification positive type resist material for electronic beam or soft x-ray exposure which is a chemical amplification positive type resist material containing one or more kinds of an alkali-insoluble or an slightly alkali-soluble resins introducing an acid-labile group to a part of hydrogen atoms of carboxyl groups or phenol hydroxyl groups of a base polymer soluble in an alkaline solution containing a carboxyl group or a phenol hydroxyl group and which is characterized in that the above resin contains at least two kinds of acid-labile groups, one being an acetal group or a ketal group and the other being a tertiary hydrocarbon group or a substituent containing a tertiary hydrocarbon group.

SOLUTION: The resist material of the present invention is excellent in stability when left in vacuum after exposure with electronic beams and is low in trailing on a Cr substrate and is excellent in sensitivity, degree of resolution and plasma etching resistance. Thus, the resist material of the present invention is especially suitable for a material for forming a minute pattern in machining of a mask substrate by these characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

PC9121
国際公開特許公報
挙げられた文献
計151件

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-99090

(P 2 0 0 2 - 9 9 0 9 0 A)
(43) 公開日 平成14年 4 月 5 日 (2002. 4. 5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
7/004	501	7/004	501
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全37頁)

(21) 出願番号	特願2001-210657 (P 2001-210657)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
(22) 出願日	平成13年 7 月 11 日 (2001. 7. 11)	(72) 発明者	畠山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究 所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-218490 (P2000-218490)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外 1 名)
(32) 優先日	平成12年 7 月 19 日 (2000. 7. 19)	F タ-ム (参考)	2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC05 AC06 AD03 BE00 BE10 BG00 CC03 CC20 FA03 FA12 FA17
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト材料

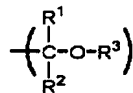
(57) 【要約】

【解決手段】 カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部に酸不安定基が導入されたアルカリ不溶性もしくは難溶性の 1 種又は 2 種以上の樹脂を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料であって、上記樹脂が少なくとも 2 種の酸不安定基を含み、その一方の酸不安定基がアセタールもしくはケタール基であり、他方の酸不安定基が 3 級炭化水素基又は 3 級炭化水素基を含む置換基であることを特徴とする電子線又は軟 X 線露光用化学増幅ポジ型レジスト材料。

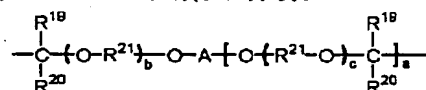
【効果】 本発明のレジスト材料は電子ビーム露光における露光後の真空放置の安定性に優れ、Cr 基板上での裾引きが小さく、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にマスク基板加工における微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

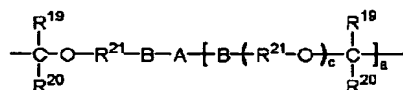
【請求項1】 カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部に酸不安定基が導入されたアルカリ不溶性もしくは難溶性の1種又は2種以上の樹脂を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料であって、上記樹脂が少なくとも2種の酸不安定基を含み、その一方の酸不安定基が下記



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、 R^2 と R^3 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^3 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状



(1)-2



(1)-3

(式中、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。又は、 R^{19} と R^{20} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{21} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 c は0又は1～10の整数である。 A は、 $a+1$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水

一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基であり、他方の酸不安定基が下記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は下記一般式(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基を含む置換基であることを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化1】

(1)-1

もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。)

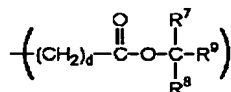
【化2】

素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-COO-$ 、 $-NHCOO-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 a は1～7の整数である。)

【化3】



(2)-1

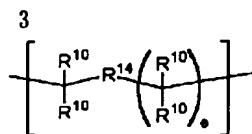


(3)-1

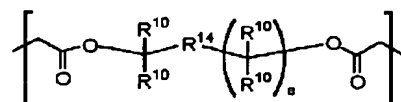
(式中、 $R^4 \sim R^9$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であるが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の少なくとも1つ及び R^7 、 R^8 、 R^9 の少なくとも1つは炭素数5～20の環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。あるいは、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 、

R^8 、 R^9 はそれぞれ結合して炭素数5～30の環を形成してもよく、この環は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。なお、 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素数の合計、 R^7 、 R^8 、 R^9 の炭素数の合計はそれぞれ6～30である。 d は0～4の整数である。)

【化4】



(2)-2



(3)-2

(式中、 R^{10} 、 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であるが、 R^{10} 、 R^{14} のどちらかは炭素数5～20の環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。eは1～3の整数である。)

【請求項2】 カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式(1)-1、(1)-2又は

(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂と、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は上記一般式(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とを含有することを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項3】 カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の一部が上記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる酸不安定基と、上記水素原子の残りの少なくとも一部が上記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は上記一般式(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる酸不安定基との少なくとも2種の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とを含有することを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項4】 更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する請求項1、2又は3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、塩基性化合物を含有する請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子線又は軟X線露光を用いた微細加工技術に適し、露光後の真空放置において感度変動が少なく、Crなどの基板においても裾引きが小さい新規な化学増幅ボジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。1994年の段階でSIAのロードマップ上0.18 μ mルールデバイスの量産は2001年とされていたが、実際は2年前倒しになり、1999年に量産が開始された。0.18 μ mデバイスはArFリソグラフィーが本命視されていたが、KrFリソグラフィーが延命され、現在検討されている0.15 μ m、更には0.13 μ mまでもKrFリソグラフィーでの量産が検討されている。KrFリソグラフィーの成熟と共に微細化の加速に拍車がかかっている。

【0003】近年、マスク製作技術が問題視されるようになってきた。g線の時代から、縮小投影露光装置が用いられており、その縮小倍率は1/5であったが、最近、チップサイズの拡大と、投影レンズの大口径化と共に1/4倍率が用いられるようになってきた。微細加工の進行による線幅の縮小だけでなく、倍率変更による線幅縮小はマスク製作技術にとって大きな問題となってきた。

【0004】マスク製作用露光装置も線幅の精度を上げるため、レーザービームによる露光装置から、電子ビーム(EB)による露光装置が用いられるようになってきた。更にEBの電子銃における加速電圧を上げることによってよりいっそうの微細化が可能になることから、10keVから30keV、最近では50keVが主流になりつつある。

【0005】ここで、加速電圧の上昇と共に、レジストの低感度化が問題になってきた。加速電圧が上昇すると、レジスト膜内での前方散乱の影響が小さくなるため、電子描画エネルギーのコントラストが向上して解像度や寸法制御性が向上するが、レジスト膜内を素抜けの状態では電子が通過するため、レジストの感度が低下する。マスク露光機は直描の一筆書きで露光するため、レジストの感度低下は生産性の低下につながり、好ましいことではない。

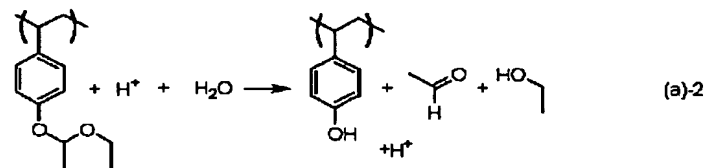
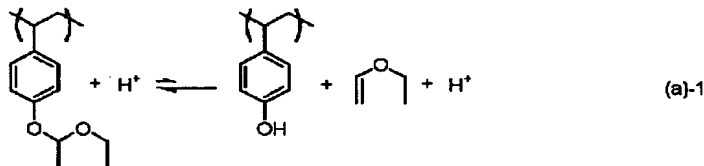
【0006】高感度化の要求から、化学増幅型レジスト

が検討されるようになってきた。しかしながら、露光後の真空放置で感度が変動する、あるいはポジ型レジストにおいてCr基板上で裾引き形状になる問題が生じた。

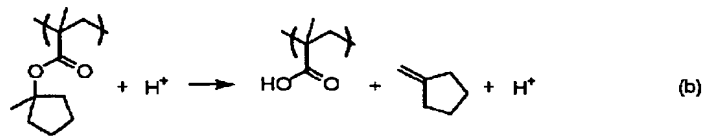
【0007】露光後、真空中に長い間放置すると、露光によって発生した酸が蒸発する。脱離反応が進行しないまま酸が蒸発すると低感度化することになる。乾燥空気、窒素やアルゴン中でPEBを行っても、脱離反応が進行しないまま加熱することによって酸が蒸発し、低感度化する。

【0008】基板の裾引きは、KrFリソグラフィーにおいて、TiNなどの塩基性基板などで発生した問題と同じ現象と考えられ、裾引き低減にアセタールなどの脱離反応における活性化エネルギーが小さい置換基を用いることが効果的であった。しかしながら、アセタール置換基を用いたレジストでは、露光後、真空放置において、徐々に感度が低下するという現象が観察された。アセタールは水分存在下においては酸触媒による脱離反応がほぼ不可逆反応で進行するが、水分が無い状態では脱離反応が可逆反応となり、逆反応の速度が速いため、見かけ上の脱離反応の速度が非常に遅くなる。

【0009】水分が存在しない場合におけるアセタールの不可逆反応を防ぐ方法として、高沸点のアルコールを添加する方法が挙げられる。この方法は畠山らから特開平11-15163号公報に示されている。高沸点のアルコールは、プリバーク後、または真空中膜内に残存



【0014】一方、カルボン酸やフェノールの水酸基を3級炭化水素基で置換した置換基は、水分がなくても脱離が進行する。この反応式を(b)式に示す。実験の結果、3級炭化水素置換基の中でも、脱離反応性が高いものは露光後の真空放置によって脱離反応が進行することがわかった。この場合、アセタールと逆で高感度化する。よって、アセタール基と脱離反応性の高い3級炭化



【0016】この場合、3級炭化水素基は、脱離反応性が高く、脱離の活性化エネルギーが低いことが必要であ

し、水と同じような作用で不可逆の脱離反応となる。しかしながら、アルコールの添加によって真空中の脱離反応が不可逆になると、真空中に脱離反応が進行することによって高感度化する。アセタールとアルコール系添加剤の組み合わせだけでは真空中の安定性を上げることは困難であった。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、露光後の真空放電において感度変動が少なく、またCr基板上での裾引きが小さい、電子線又は軟X線露光用化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。

【0012】水分が存在しない場合におけるアセタール置換基の脱離反応式を下記(a)-1式、水分存在における反応式を下記(a)-2式に示す。電子線又は軟X線露光においても、露光後のポストエクスポージャーベーク(PEB)を温度20%以下の乾燥空気、窒素やアルゴン、ヘリウム雰囲気下で行っても同様の現象を再現できる。

【0013】

【化5】

水素基の組み合わせは、互いの欠点を相殺して露光後の真空放置安定性を向上させることができる。また、脱離反応性の高い3級炭化水素基は基板付近での裾引きの発生も少なく、アセタール基と組み合わせることによって、更に基板上の裾引きを低減できる。

【0015】

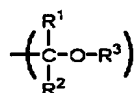
【化6】

る。活性化エネルギーが高い置換基の場合、真空放置によって脱離が進行しないため感度の安定性が高いが、裾

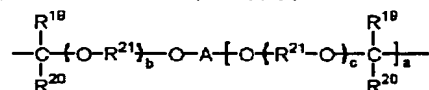
引きが発生する。裾引きを小さくするためにアセタール基と組み合わせようとすると、アセタール基による低感度化を防ぐことができない。

【0017】実験の結果、3級炭化水素置換基の中でもtert-ブチル基より脱離反応性の高い置換基でなければ上記性能を満たすことができないことがわかった。tert-ブチル基より脱離反応性を上げるためには、3級炭素の電子密度を上げる、特に環を形成して脱離したときに生じるオレフィンを生じ易くする方法が有効であり、例えば、炭素1個分だけ長くしたtert-アミル基はtert-ブチル基より反応性が高く、更に環構造を持つものなどや、アリール基を持つものは効果的に反応性を向上させることができることを見出したものである。

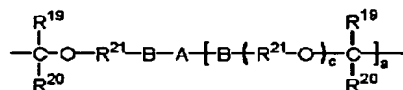
【0018】従って、本発明は、下記化学増幅ボジ型レジスト材料を提供する。



(式中、 R^1 、 R^3 は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^1 と R^3 、 R^1 と R^3 、 R^1 と R^3 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^2 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状



(1)-2

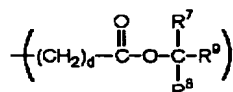


(1)-3

(式中、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。又は、 R^{19} と R^{20} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{21} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 c は0又は1～10の整数である。 A は、 $a+1$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水



(2)-1



(3)-1

(式中、 $R^4 \sim R^9$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であるが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の少なくとも1つ及び R^7 、 R^8 、 R^9 の少なくとも1つは炭素数5～20の環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、これ

請求項1：カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部に酸不安定基が導入されたアルカリ不溶性もしくは難溶性の1種又は2種以上の樹脂を含有する化学増幅ボジ型レジスト材料であって、上記樹脂が少なくとも2種の酸不安定基を含み、その一方の酸不安定基が下記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基であり、他方の酸不安定基が下記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は下記一般式(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基を含む置換基であることを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ボジ型レジスト材料。

【化7】

もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。)

【化8】

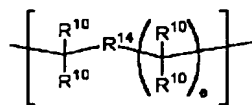
素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 a は1～7の整数である。)

【化9】

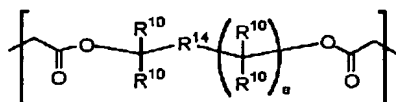
らの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。あるいは、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ結合して炭素数5～30の環を形成してもよく、この環は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。なお、 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭

素数の合計、 R^7 、 R^8 、 R^9 の炭素数の合計はそれぞれ6～30である。 d は0～4の整数である。）

【化10】



(2)-2



(3)-2

(式中、 R^{10} 、 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であるが、 R^{10} 、 R^{14} のどちらかは炭素数5～20の環状のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 e は1～3の整数である。)

請求項2：カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂と、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は上記一般式(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とを含有することを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項3：カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の一部が上記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる酸不安定基と、上記水素原子の残りの少なくとも一部が上記一般式(2)-1又は(2)-2で示される3級炭化水素基又は上記一般式(3)-1又は(3)-2で示され

る3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる酸不安定基との少なくとも2種の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とを含有することを特徴とする電子線又は軟X線露光用化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項4：更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する請求項1、2又は3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、塩基性化合物を含有する請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

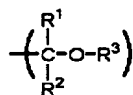
請求項6：更に、溶解阻止剤を含有する請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0019】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の化学増幅レジスト材料は、電子線又は軟X線露光用であり、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部に酸不安定基が導入されたアルカリ不溶性もしくは難溶性の1種又は2種以上の樹脂を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料であって、上記樹脂が少なくとも2種の酸不安定基を含み、一方の酸不安定基が下記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる第1の酸不安定基であり、他方の酸不安定基が下記一般式(2)-1、(2)-2、(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基又は3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる第2の酸不安定基である。

【0020】

【化11】



(1)-1

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、 R^2 と R^3 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^3 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状

もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。)

【0021】

【化12】



10

【0 0 2 2】

【化 13】



【 0 0 2 3 】

【化 1 4】

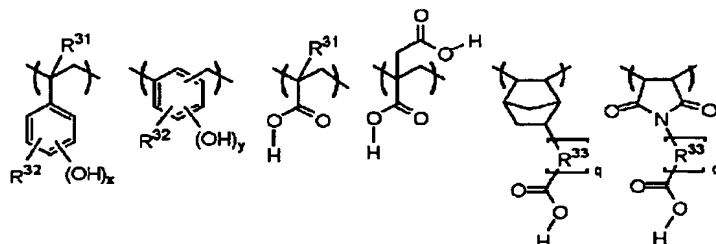


40

50

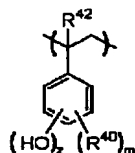
(3) - 2で示される3級炭化水素基又は3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる第2の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とを含有するものであってもよく、あるいは、上記第1の酸不安定基と第2の酸不安定基とを一分子中に有するアルカリ不溶性もしくは難溶性樹脂、即ち上記レジスト材料が、ベース

樹脂として、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式(1)-1、(1)-2又は(1)-3で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる第1の酸不安定基と、上記水素原子の残りの少なくとも一部が上記一般式(2)-1、(2)-2、(3)-1又は(3)-2で示される3級炭化水素基又は3級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる第2の



(式中、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化したアルキル基である。 R^{33} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アセチル基、エステル基、エーテル基等の態様で酸素原子を含んでもよい。 x は1~4、 y は1~3の整数、 p 、 q は0又は1である。)

【0027】また、上記アルカリ水溶液に可溶なベースポリマーは、上記単位に加えて、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、ノルボルネン誘導体、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニ



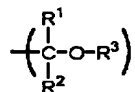
(I)



(II)

(式中、 R^{40} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 R^{41} は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^{42} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基で、エーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。 z は1~5、 m は1~5の整数であり、 $z+m \leq 5$ である。)

【0030】本発明で用いるアルカリ不溶性もしくは難



(1)-1

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫

酸不安定基との少なくとも2種の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂を含有するものであってもよい。

【0025】ここで、アルカリ水溶液に可溶なベースポリマーとしては、下記単位の1種又は2種以上を含有するものが好ましい。

【0026】

【化15】

ルアルコール、テトラフルオロエチレンなどのモノマーを共重合させたものでもよい。なお、ベースポリマーの分子量は、重量平均分子量において、2,000~100,000の範囲が好ましい。

【0028】また、アルカリ水溶液に可溶なベースポリマーは、下記式(I)及び(II)で示される繰り返し単位を有するデンポリマー、ハイパーブランチポリマーであってよい。

【0029】

【化16】

溶性樹脂は、上記のようなアルカリ可溶性樹脂のカルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記第1の酸不安定基や第2の酸不安定基で置換されたものである。

【0031】ここで、第1の酸不安定基は、下記一般式(1)-1~(1)-3で示されるものである。

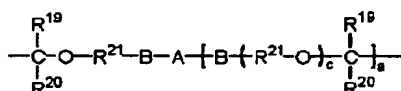
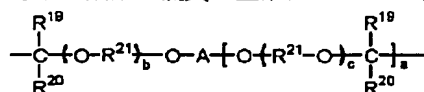
【0032】

【化17】

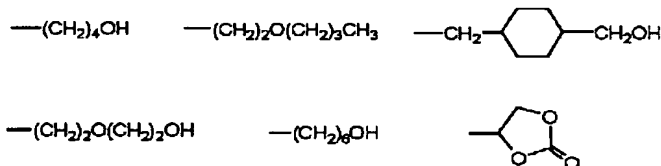
黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、 R^2 と R^3 はそれぞれ結合して環を形

15

成してもよい。R¹⁹は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアール基又はアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フ



(式中、R¹⁹、R²⁰は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。又は、R¹⁹とR²⁰は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹⁹、R²⁰は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R²¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、b、cは0又は1～10の整数である。Aは、a+1価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。aは1～7の整数である。)



【0036】R¹とR²、R¹とR³、R²とR³とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹、R²、R³はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が挙げられる。

16

ッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。)

【0033】

【化18】

【0034】式(1)-1において、R¹、R²及びR³のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。また、これらのアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されたものでもよい。更に、アルキル基の水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0035】

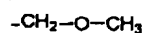
【化19】

【0037】また、R³のアリール基として具体的には、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。具体的なアセタール基は、下記式(6)-1～(6)-29に例示される。

【0038】

【化20】

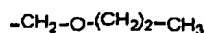
17



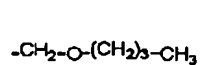
(6)-1



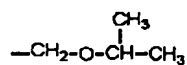
(6)-2



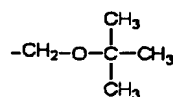
(6)-3



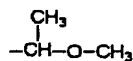
(6)-4



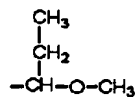
(6)-5



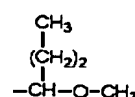
(6)-6



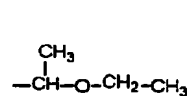
(6)-7



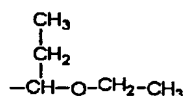
(6)-8



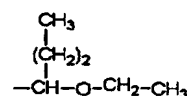
(6)-9



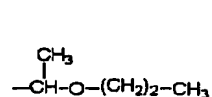
(6)-10



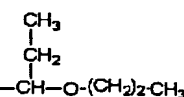
(6)-11



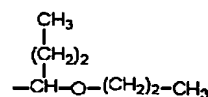
(6)-12



(6)-13



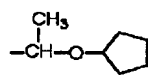
(6)-14



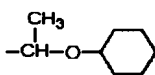
(6)-15

【0039】

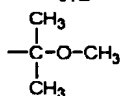
【化21】



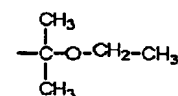
(6)-16



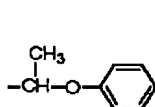
(6)-17



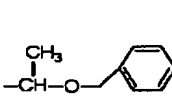
(6)-18



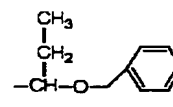
(6)-19



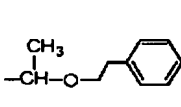
(6)-20



(6)-21



(6)-22



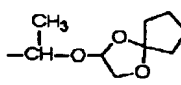
(6)-23



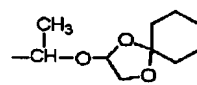
(6)-24



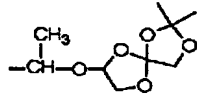
(6)-25



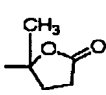
(6)-26



(6)-27



(6)-28



(6)-29

【0040】次に、式(1)-2、(1)-3において、 R^{19} 、 R^{20} のアルキル基、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} のアルキレン基としては、先に例示したものが挙げられる。

【0041】なお、Aの具体例は後述する。この架橋基

(1)-2、(1)-3は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

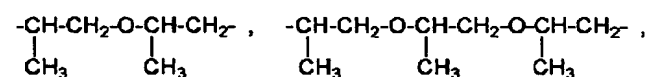
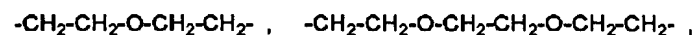
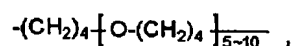
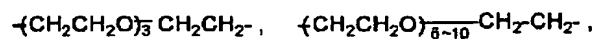
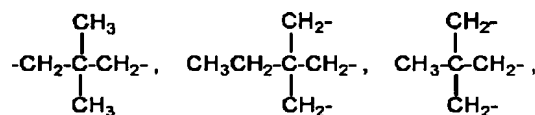
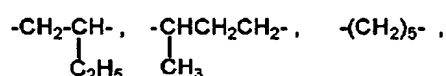
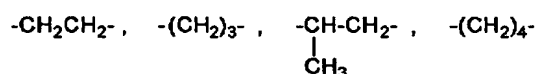
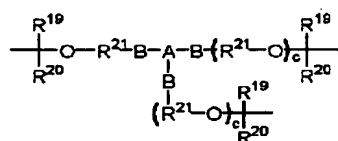
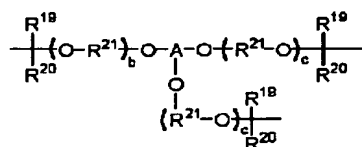
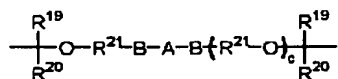
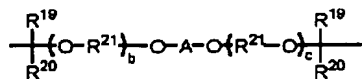
【0042】架橋基は、上記式(1)-2、(1)-3

18

の a の値から明らかなように、2 価に限られず、3 ~ 8 価の基でもよい。例えば、2 価の架橋基、3 価の架橋基としては、下記式で示されるものが挙げられる。

【0043】

【化22】



【0046】

【0044】ここで、上記架橋基中の A について説明すると、A の a + 1 価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数 1 ~ 50、特に 1 ~ 40 の O、NH、N(CH₃)、S、SO₂ 等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数 6 ~ 50、特に 6 ~ 40 のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した 3 ~ 8 価の基が挙げられ、更に a + 1 価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。具体的に例示すると、A として下記のものが挙げられる。

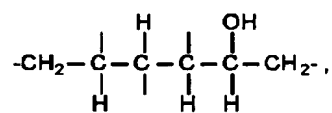
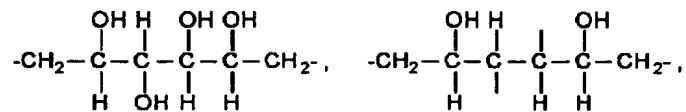
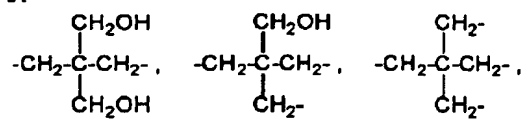
【0045】

【化23】

【化24】

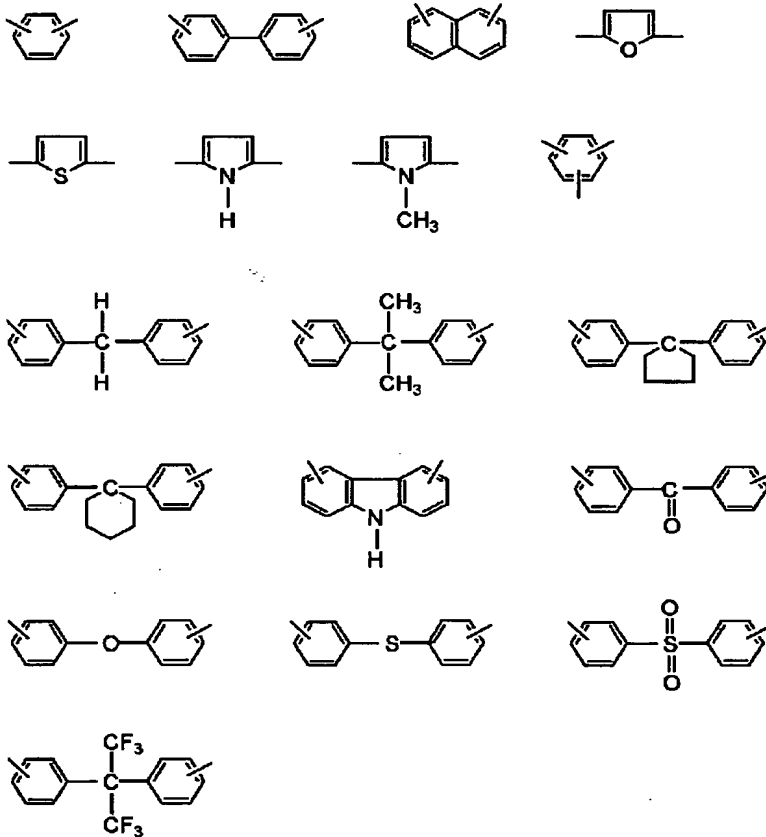
21

22



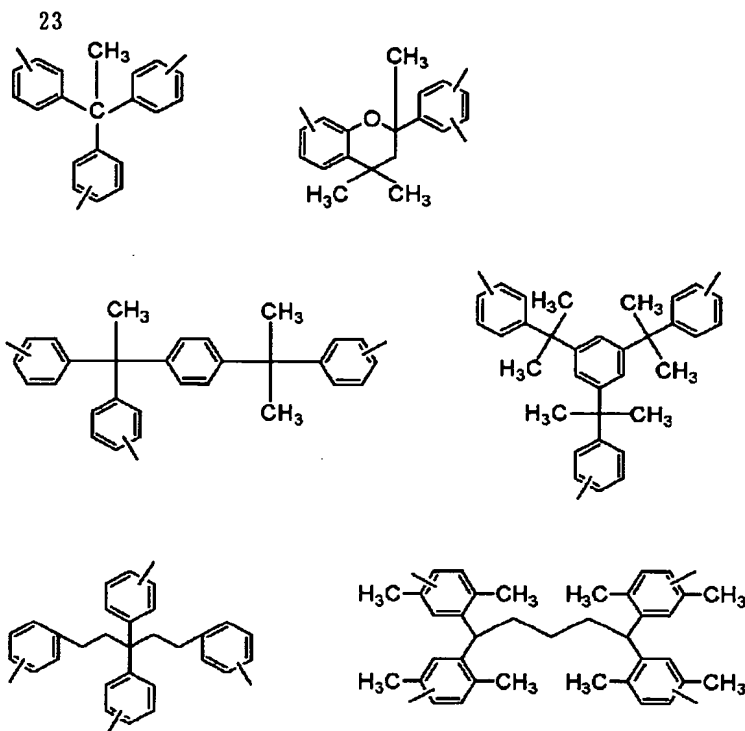
【0047】

【化25】



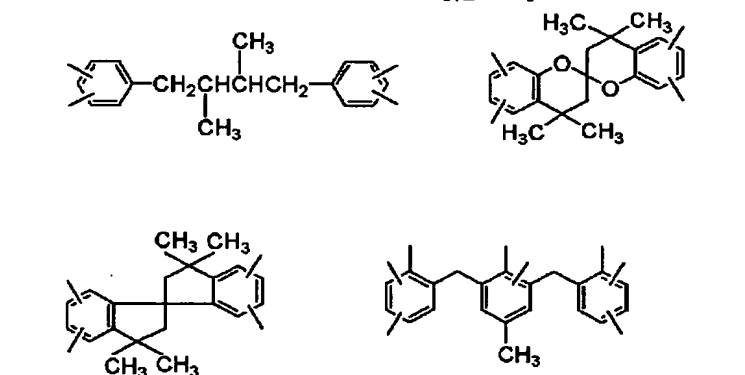
【0048】

【化26】



【 0 0 4 9 】

【 化 2 7 】



【 0 0 5 0 】 なお、これら C-O-C 基を有する架橋基により分子間及び／又は分子内で架橋されている高分子化合物を得る際は、対応する非架橋の高分子化合物とアルケニルエーテルを酸触媒条件下常法により反応させることで合成できる。

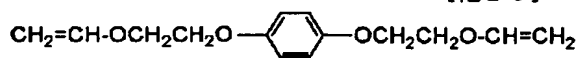
【 0 0 5 1 】 また、酸触媒条件下で他の酸不安定基の分解が進行する場合には上記のアルケニルエーテルを塩酸等と反応させハロゲン化アルキルエーテルとした後、常法により塩基性条件下高分子化合物と反応させ、目的物を得ることができる。

【 0 0 5 2 】 ここで、アルケニルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタント

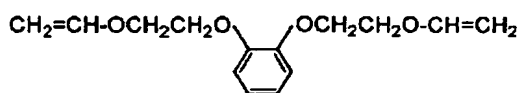
リビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式 (I-1) ~ (I-31) で示される化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

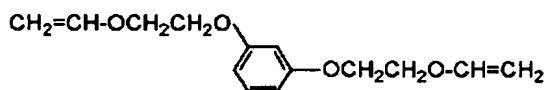
【化 2 8】



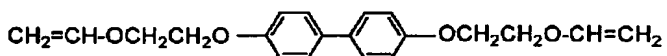
(I-1)



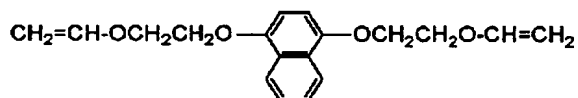
(I-2)



(I-3)



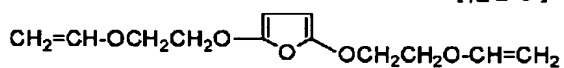
(I-4)



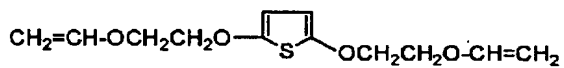
(I-5)

【 0 0 5 4 】

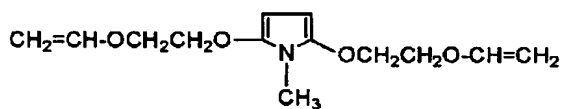
【化 2 9】



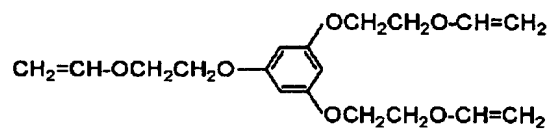
(I-6)



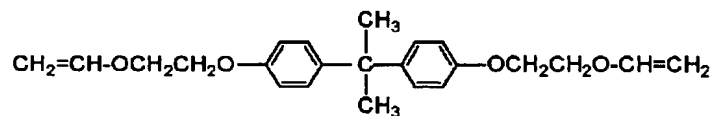
(I-7)



(I-8)



(I-9)



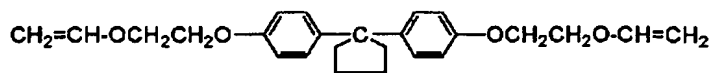
(I-10)

【 0 0 5 5 】

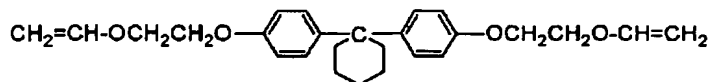
【化 3 0】

27

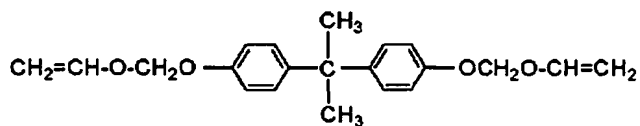
28



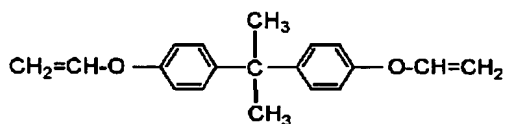
(I-11)



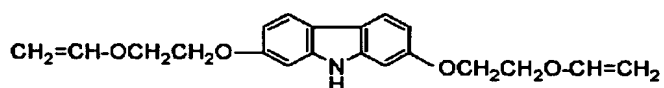
(I-12)



(I-13)



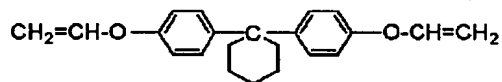
(I-14)



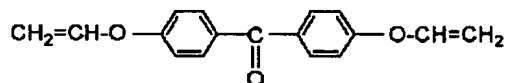
(I-15)

【 0 0 5 6 】

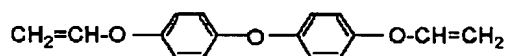
【化 3 1】



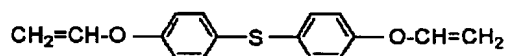
(I-16)



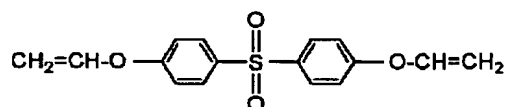
(I-17)



(I-18)



(I-19)



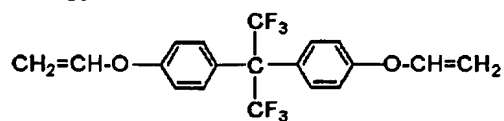
(I-20)

【 0 0 5 7 】

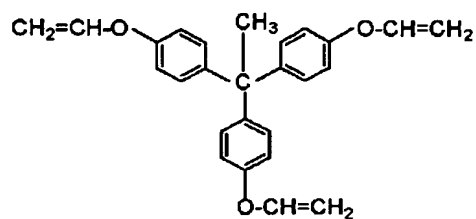
【化 3 2】

29

30



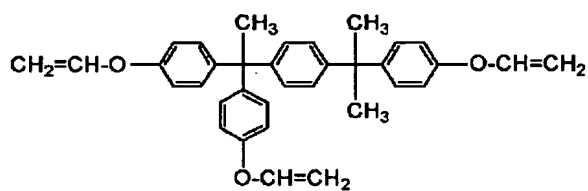
(I-21)



(I-22)

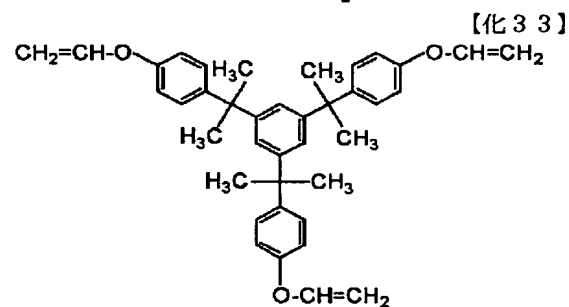


(I-23)



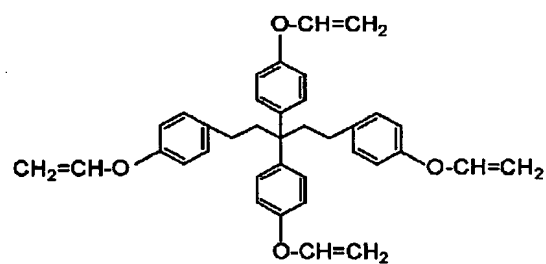
(I-24)

[0 0 5 8]

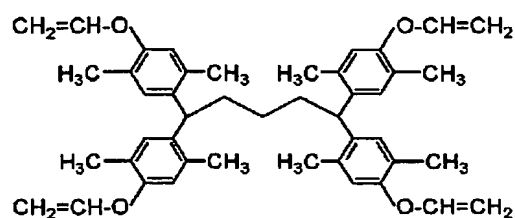


【化 3 3】

(I-25)



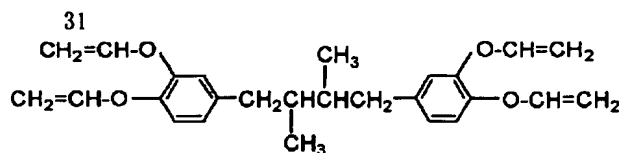
(I-26)



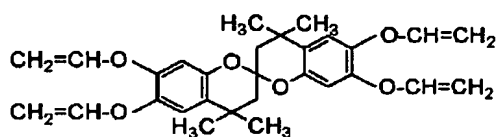
(I-27)

[0 0 5 9]

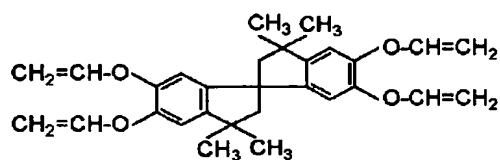
【化 3 4】



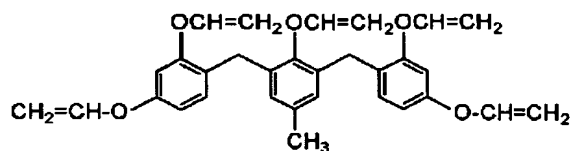
(I-28)



(I-29)



(I-30)



(I-31)

【0060】また、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビ

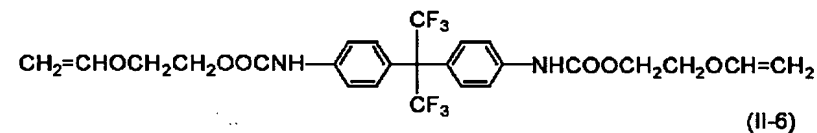
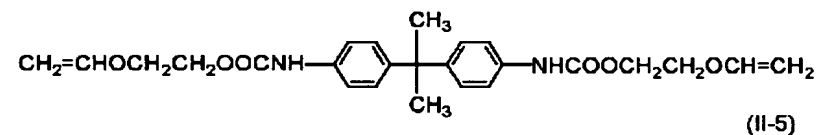
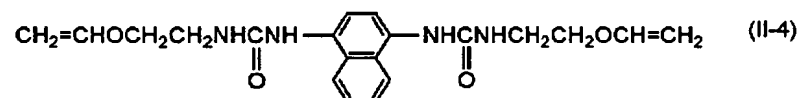
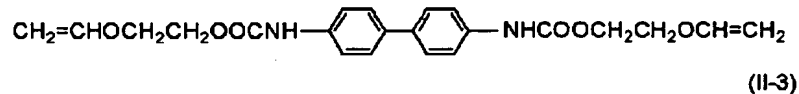
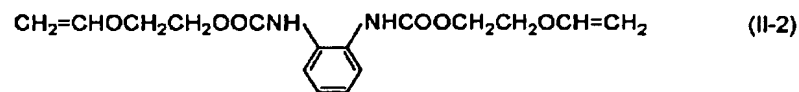
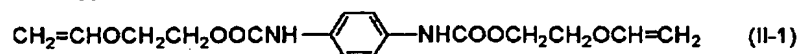
ニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができ、更に以下の式 (I I-1) ~ (I I-11) で示されるものを挙げることができるが、上に例示した化合物に限定されるものではない。

【0061】

【化35】

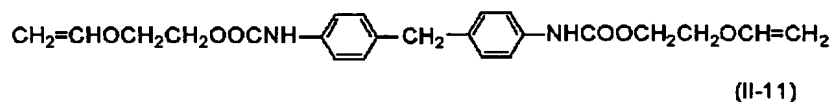
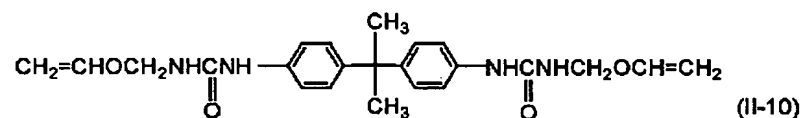
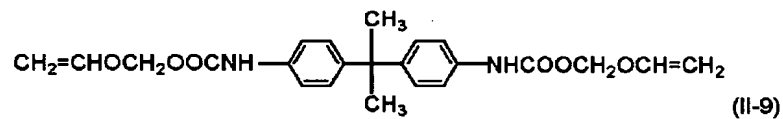
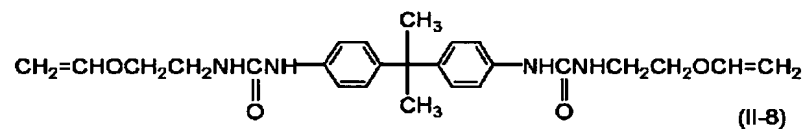
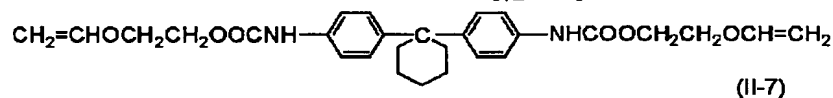
33

34



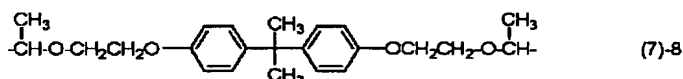
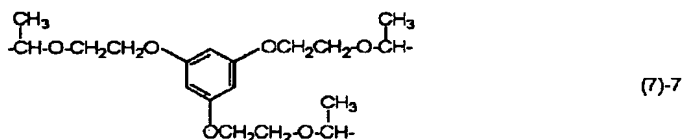
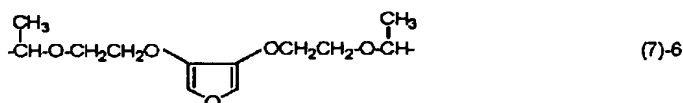
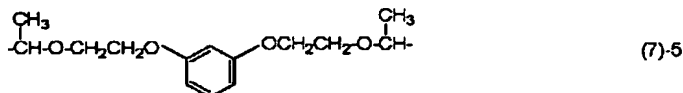
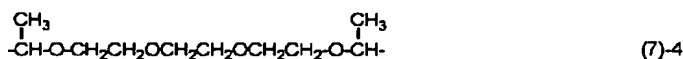
【 0 0 6 2 】

【化 3 6】



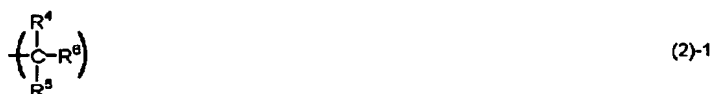
【 0 0 6 3 】 一般式 (1) - 2、(1) - 3 で示される (7) - 8 で示されるものが例示される。
架橋型アセタールは、具体的には下記式 (7) - 1 ~ 50 【 0 0 6 4 】

【化 37】



【0065】次に、第2の酸不安定基は、下記式(2)
-1、(3)-1、(2)-2、(3)-2で示される
ものである。

【0066】
【化38】

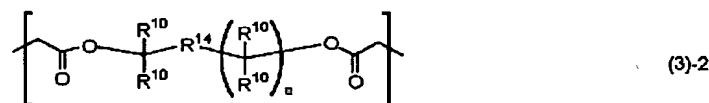


(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であるが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の少なくとも1つ及び R^7 、 R^8 、 R^9 の少なくとも1つは炭素数5~20の環状のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。あるいは、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 、

R^8 、 R^9 はそれぞれ結合して炭素数5~30の環を形成してもよく、この環は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。なお、 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素数の合計、 R^7 、 R^8 、 R^9 の炭素数の合計はそれぞれ6~30である。 d は0~4の整数である。)

【0067】

40 【化39】



(式中、 R^{10} 、 R^{14} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6~20のアリール

基であるが、 R^{10} 、 R^{14} のどちらかは炭素数5~20の環状のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基で

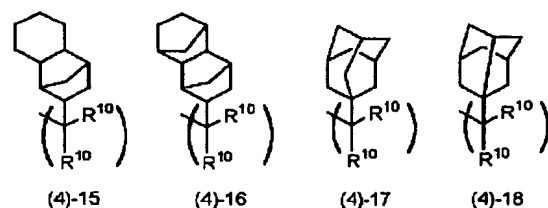
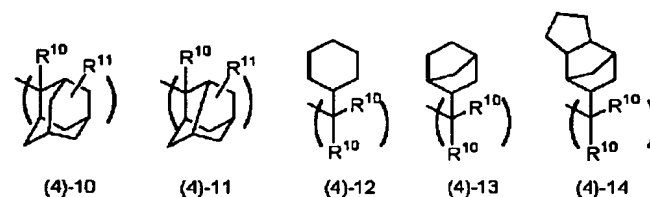
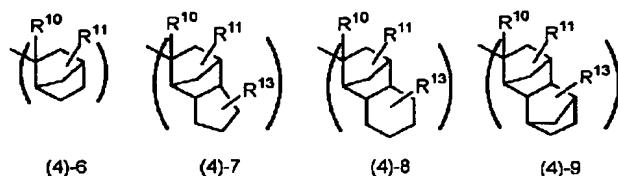
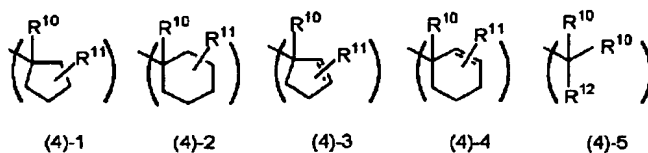
50

37

あり、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。e は 1 ～ 3 の整数である。）

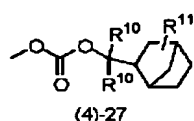
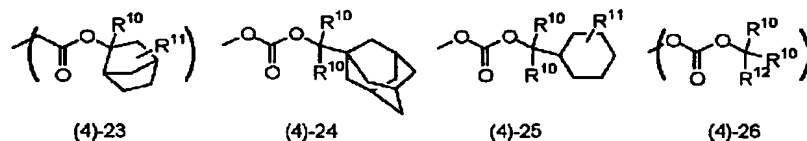
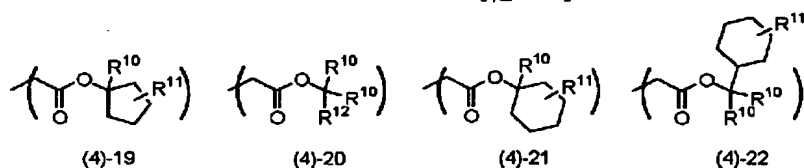
【0068】ここで、式(2)-1、(3)-1において、 R' ～ R' のアルキル基、アリール基としては、先に例示したものと同様のものを挙げることができる。

【0069】この式(2)-1、(3)-1の3級炭化



【0071】

【化 4 1】



【0072】式中、 R^{10} は同一又は異種の炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示す。 R^{11} 、 R^{13} は水素原子、又

水素基及び 3 級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる酸不安定基としては、下記式(4)-1 ～ (4)-27 を例示することができる。

【0070】

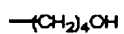
【化 4 0】

は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示す。

【0073】この場合、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} のアルキル基

としては、先に例示したものを挙げるができる。

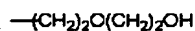
【0074】更に、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(5)-1～(5)-7に示すものを挙げるができる。



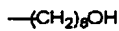
(5)-1



(5)-2



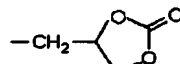
(5)-4



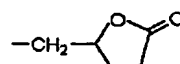
(5)-5



(5)-3



(5)-6



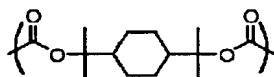
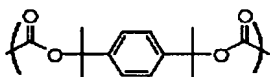
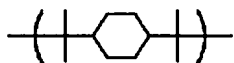
(5)-7

【0076】また、式(2)-2、(3)-2において、 R^{10} は上記と同様であり、 R^{14} のアルキレン基、アリーレン基としては、先に例示したアルキル基、アリーレン基から水素原子1個が脱離したものが挙げられる。

【0077】この式(2)-2、(3)-2の酸不安定基としては、下記のものゝが例示される。

【0078】

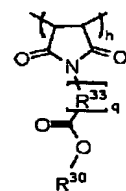
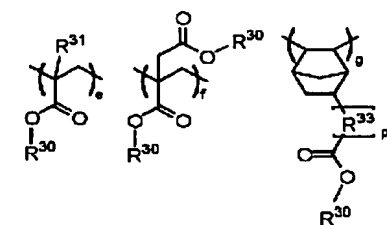
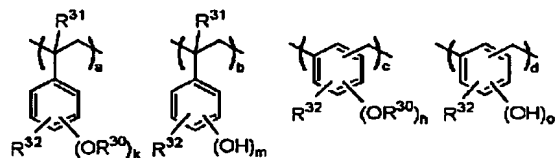
【化43】



【0079】上記酸不安定基を有するアルカリ不溶性もしくは難溶性樹脂としては、下記式(8)の繰返し単位を有するものが挙げられる。

【0080】

【化44】



(8)

【0081】ここで、 R^{10} は上述した酸不安定基であ

ける。

【0075】

【化42】

り、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は上記の通りである。この場合、 R^{11} 、 R^{12} のアルキル基としては先に例示したものを挙げることができ、フッ素化したアルキル基としては、このアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換したものが挙げられる。また、 R^{13} のアルキレン基としても先に例示したものが挙げられる。

【0082】 k 、 n は1～5の整数、 m は0又は1～4の整数、 o は0又は1～3の整数、 p 、 q は0又は1である。また、 $0 \leq a / (a+b+c+d+e+f+g+h) \leq 1$ 、 $0 \leq b / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq c / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq d / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq e / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq f / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq g / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ 、 $0 \leq h / (a+b+c+d+e+f+g+h) \leq 1$ の範囲である。 $0 < (a+c+e+f+g+h) / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 1$ であり、好ましくは $0.1 < (a+c+e+f+g+h) / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 0.9$ であり、より好ましくは $0.2 < (a+c+e+f+g+h) / (a+b+c+d+e+f+g+h) < 0.8$ である。

【0083】なお、上記樹脂は、必要によっては、上記以外の酸不安定基、例えばtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニル基等で一部置換されていてもよいし、あるいはこれらの置換基で置換されたポリマーをブレンドしてもよい。

【0084】更に、式(8)で示される繰返し単位以外に、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、ノルボルネン誘導体、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、テトラフルオロエチレンなどを共重合させることができる。なお、ベース樹脂の分子量は、重量平均分子量において、2,000～100,000の範囲が好ましい。

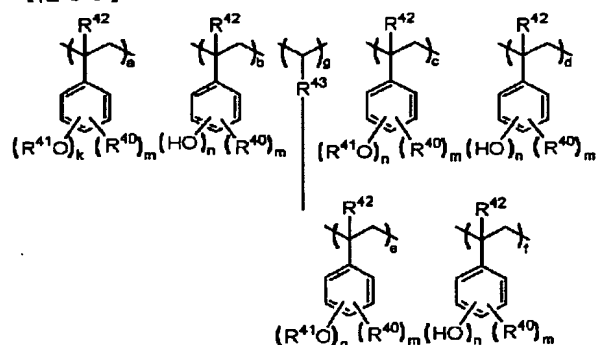
【0085】上記樹脂は、上記アルカリ可溶性ポリマーを所用のモノマーを用いて重合した後、そのカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基に酸不安定基を導入したり、酸不安定基を有するモノマーを重合するなどの公知の方法で製造し得る。この場合、重合反応は開始剤

(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配され、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0086】また、アルカリ不溶性もしくは難溶性樹脂としては、下記一般式(9)あるいは(10)-1~(10)-5によって表されるデンポリマー、ハイパー

【0087】

【化45】



【0088】ここで、 R^{40} は同一又は異種の水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 R^{41} は上記酸不安定基を示し、 R^{42} は水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^{43} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基で、エーテル結合、エステル結合を含んでもよい。 $0 \leq k \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $k+m=5$ 、 $1 \leq g \leq 1$ 、 000 、好ましくは $1 \leq g \leq 100$ 、更に好ましくは $1 \leq g \leq 50$ である。

【0089】 R^{40} のアルキル基、アリール基、 R^{42} のアルキル基、 R^{43} のアルキレン基、アリーレン基としては、先に述べたものと同様のものを挙げることができる。

【0090】また、 $a \sim f$ は0又は正数であるが、 a と b 、 c と d 、 e と f はそれぞれ同時に0とはならない。この場合、 $a/(a+b)$ 、 $c/(c+d)$ 、 $e/(e$

$+f)$ 、 $(a+c+e)/(a+b+c+d+e+f)$ も、0~1の範囲であるが、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.5以下である。下限は0を超える正数で、特に0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上である。これらは互いに同一であっても異なってもよい。

【0091】その重量平均分子量は、500~10,000,000、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは1,000~100,000、更に好ましくは2,000~50,000である。この場合、分子量分布は特に制限されないが、 $M_w/M_n=1.0 \sim 5.0$ 、特に $1.0 \sim 3.0$ であることが好ましい。

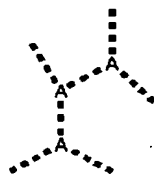
【0092】上記デンポリマー、ハイパーブランチポリマーは、具体的には下記概略式(10)-1~(10)-5で示される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

【0093】

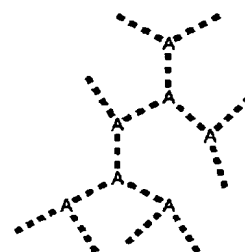
20 【化46】



(10)-1



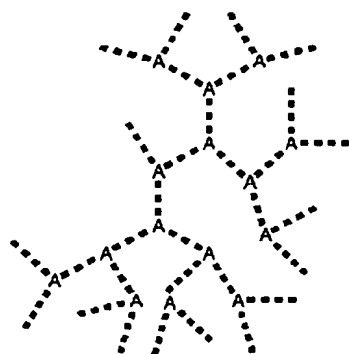
(10)-2



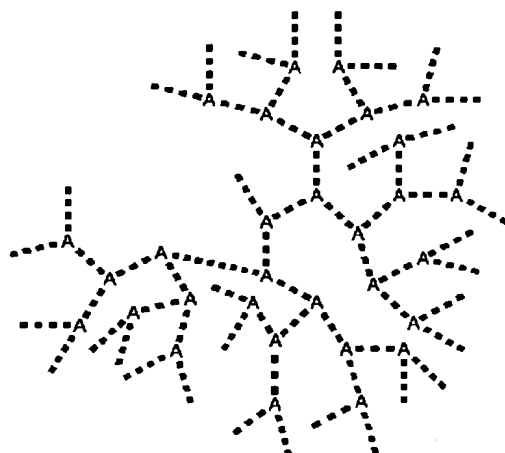
(10)-3

40 【0094】

【化47】



(10)-4



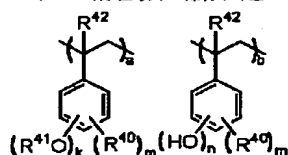
(10)-5

(式中、鎖線は下記繰り返し単位 (11) のポリマー鎖を表し、Aは下記式 (12) を表す。なお、A-A間の鎖線のドット数と単位 (11) の結合数 (繰り返し数)

とは無関係である。)

【0095】

【化48】



(11)



(12)

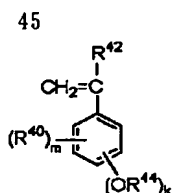
【0096】上記フェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーを製造する方法としては、リビング重合中、重合可能成分と停止成分を有する化合物とを反応し、更に重合を進行させることにより合成することができる。この操作を任意に繰り返すことによってフェノール誘導体のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーを製造することができる。リビング重合であればどの重合方法でも可能である。その中でも特に、制御が容易な重合方法としてリビングアニオン重合が好ましい。

【0097】例えば、一般式 (i) で示されるモノマー

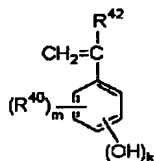
及び/又は一般式 (ii) で示されるモノマーを用いてリビングアニオン重合を開始し、所定量を重合後、一般式 (iii) で示される化合物 (分岐形成モノマー) を反応させる。次に、一般式 (i) で示されるモノマー及び/又は一般式 (ii) で示されるモノマーを再度添加し、重合させる。この操作を幾度となく繰り返すことにより、所望のポリマーを合成することができる。

【0098】

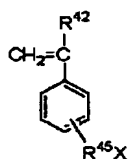
【化49】



(i)



(ii)



(iii)

【0099】ここで、 R^{40} 、 R^{42} 、 k 、 m は上記と同様であり、 R^{44} は水酸基の保護基であり、例えば炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状の1級、2級もしくは3級のアルキル基又はトリアルキルシリル基である。 R^{46} は単結合又は炭素数1～20、特に1～10のアルキレン基、 X はハロゲン原子、アルデヒド基又はアルコキシカルボニル基などである。なお、上記保護基としては公知のものが挙げられ、特に制限されるものではなく、最後に常法により脱離することができる。

【0100】リビングアニオン重合を行う場合、反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の溶媒が好ましく、特にテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使

用してもかまわない。

【0101】開始剤としてはsec-ブチルリチウム、n-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム、クミルカリウムが好ましく、その使用量は設計分子量に比例する。

【0102】反応温度としては-80～100℃、好ましくは-70～0℃であり、反応時間としては0.1～50時間、好ましくは0.5～5時間である。

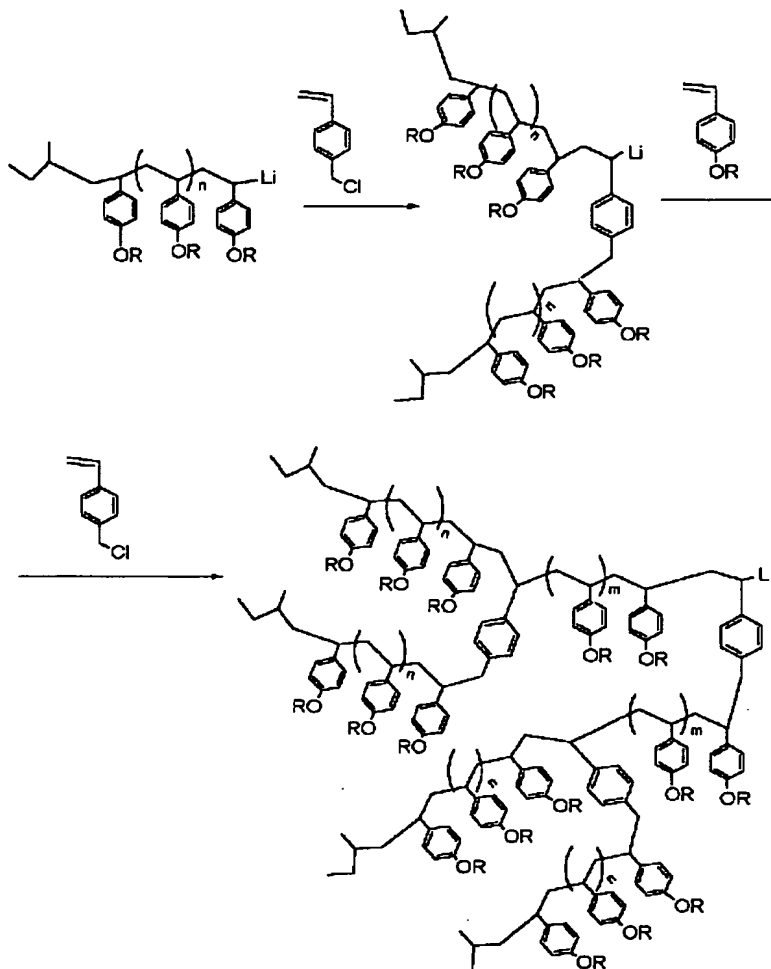
【0103】sec-ブチルリチウムを開始剤に用いた場合の反応式の一例を示すと下記の通りである。分岐度を変えるためには下記反応を任意に繰り返す。

【0104】

【化50】

20

30



【0105】なお、酸不安定基を導入する場合は、得られたポリ *p*-ヒドロキシスチレンに対して公知の方法でそのフェノール性水酸基に所望の酸不安定基又は酸安定基を導入すればよい。あるいは、フェノール性水酸基に酸不安定基が導入されたヒドロキシスチレン誘導体モノマーを用いて上記のように重合すればよい。

【0106】ここで、上記 R^{10} 、 R^{11} の酸不安定基は、式 (1) - 1 ~ (1) - 3、(2) - 1、2、(3) - 1、2 のいずれか 1 種又は 2 種以上である。

【0107】上述したように本発明のレジスト材料で用いるアルカリ不溶性もしくは難溶性のベース樹脂は、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液中に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式 (1) - 1、(1) - 2 又は (1) - 3 で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる第 1 の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂と、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液中に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式 (2) - 1、(2) - 2、(3) - 1 又は (3) - 2 で示される 3 級炭化水素基又は 3 級炭化水素

基を含む置換基で置換されてなる第 2 の酸不安定基を含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とのブレンド物、あるいは、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含むアルカリ水溶液中に可溶なベースポリマーの該カルボキシル基又はフェノール性水酸基の水素原子の少なくとも一部が上記一般式 (1) - 1、(1) - 2 又は (1) - 3 で示されるアセタールもしくはケタール基で置換されてなる第 1 の酸不安定基と、上記水素原子の残りの少なくとも一部が上記一般式 (2) - 1、(2) - 2、(3) - 1 又は (3) - 2 で示される 3 級炭化水素基又は 3 級炭化水素基を含む置換基で置換されてなる第 2 の酸不安定基とを含むアルカリ不溶性もしくは難溶性の樹脂とすることができるが、この場合、ベース樹脂全体における第 1 の酸不安定基と第 2 の酸不安定基との割合は、モル比として 5 : 95 ~ 95 : 5、より好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、更に好ましくは 12 : 88 ~ 88 : 12 であることが好ましい。

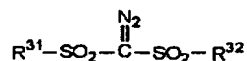
【0108】本発明のレジスト材料は、(A) 上記ベース樹脂、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有するものとすることができ、好ましくは (D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合することができる。

【0109】ここで、本発明で使用される (B) 成分の

有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。その配合量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し100~20,000部、特に300~5,000部とすることができる。

【0110】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(16)のオニウム塩、式(17)のジアゾメタン誘導体、式(18)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイールスルホネート誘導体等が挙げられ、特にカンファースルフォン酸を発生させる酸発生剤が好ましく用いられる。(R³⁰)、M⁺K⁻

(16) (但し、R³⁰は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、M⁺はヨードニウム、スルホニウムを表し、K⁻は非求核性対向イオンを表し、bは2又は3である。)



(但し、R³¹、R³²は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0113】R³¹、R³²のアルキル基としては10-カンファー基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル

【0111】R³⁰のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、カンファースルホネート、ノルボルニスルホネート、アダマンタンスルホネート等の環状アルキルスルホネート、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-ナフチルスルホネート、2-ナフチルスルホネート、p-メトキシベンゼンスルホネート、m-メトキシベンゼンスルホネート、p-フルオロベンゼンスルホネート、p-tert-ブトキシベンゼンスルホネート、p-トシロキシベンジルスルホネート、p-フェニロキシベンゼンスルホネート、p-ベンジロキシベンゼンスルホネート、p-ピバロイロキシベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0112】

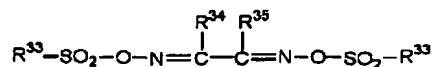
【化51】

(17)

基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0114】

【化52】



(18)

(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0115】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{34} 、 R^{35} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0116】具体的には、例えばカンファースルホン酸ジフェニルヨードニウム、カンファースルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、カンファースルホン酸トリフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、カンファースルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、カンファースルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、カンファースルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(カンファースルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブ

チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスル

10

20

30

40

50

ホン誘導体、p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0117】酸発生剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0.2~15部、特に0.5~15部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、20部を超えるとレジストのエッチング耐性が劣る場合がある。

【0118】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0119】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

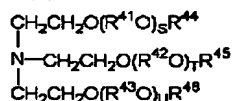
【0120】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミ

ン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

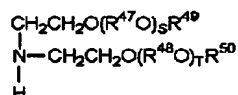
【0121】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピ

リジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0122】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有



(19)



(20)

(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{41} と R^{46} 、 R^{42} と R^{49} 、 R^{43} と R^{50} と R^{48} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子を含まない。)

【0125】ここで、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1

する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロバンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロバンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0123】更に、下記一般式(19)及び(20)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0124】

【化53】

~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0126】また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピ

ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0127】更に、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0128】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0129】上記式(19)、(20)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス{2-[(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル}アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-[(2-メトキシエトキシ)メチル]エチル}アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0130】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量はベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0131】次に、(E)成分の溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量2,000以下の化合物、特に1,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げ

ることができる。

【0132】分子量1,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオール]2, 2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4, 4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3, 3'-ジフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)4, 4'-ジオール]、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール]、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4, 4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4, 4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2, 6-ジフルオロフェノール]、4, 4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジフルオロフェノール]、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2, 4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。その配合量はベース樹脂100部に対して0~10部、特に0~5部が好ましい。

【0133】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0134】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-7

0-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくはフロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0135】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えば合成石英基板にスパッタリングでCr膜を作成した基板の上にスピコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレートあるいは熱オープンなどで60~200℃、10秒~60分間、好ましくは80~150℃、ホットプレートならば30秒~5分間、オープンならば5分から30分プリベークする。次いで目的のパターンを形成するため電子線を露光量1~200 μ C程度、好ましくは2~50 μ C程度となるように照射した後、ホットプレートあるいは熱オープンなどで60~200℃、10秒~60分間、好ましくは80~150℃、ホットプレートならば30秒~5分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。

【0136】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は電子ビーム露光における露光後の真空放置の安定性に優れ、Cr基板上での裾引きが小さく、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にマスク基板加工における微細パターン形成材料として好適である。

【0137】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0138】（1）レジスト溶液の調製

下記に示すポリマー1~16、酸発生剤（PAG1, 2）、溶解阻止剤（DRI1）、塩基化合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と乳酸エチル（EL）の1:1重量比に調整し、フッ素系界面活性剤FC-430（住友スリーエム（株）製）を100ppmを300ppm添加した溶媒800重量部によく混合させ、サイズが0.1 μ mの高密度ポリエチレンフィルターで濾過することによってレジスト溶液を調製した。

【0139】（2）描画評価

芝浦製作所社製CFS-4ESを用いて6インチφの合成石英ウエハーに、Cr膜をスパッタリングで100nmの厚みで作成した基板上に、クリーントラックMark5（東京エレクトロン社製）を用いてレジストをスピコートし、ホットプレートで100℃90秒プリベークして500nmのレジスト膜を作成した。エリオニクス社製EB描画装置を用いてHV電圧30keV、ビーム電流0.1Aで真空チャンバー内描画を行った。

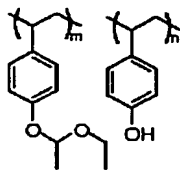
【0140】描画後直ちにクリーントラックMark5（東京エレクトロン社製）を用いてホットプレートで110℃、90秒ポストエクスポージャベーク（PEB）を行い、2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

【0141】また、描画後描画装置の真空チャンバー内に24時間放置したサンプルを同様にPEB、現像を行った。パターンの寸法は測長SEM、S-7200（日立製作所社製）を用いて計測した。得られたパターンを次のように評価した。まず、0.8 μ mL/Sが寸法通りになっている露光量を求め、最適露光量（Eopt）とした。ウエハーを切断し、最適露光量におけるレジスト断面形状を観察し、裾引きの大きさを計測した。次に真空放置したサンプルの、真空放置なしでのEoptにおける寸法を測定した。結果を表1, 2に示す。

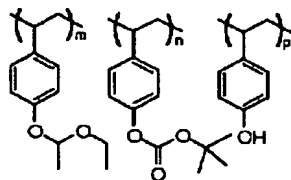
【0142】

【化54】

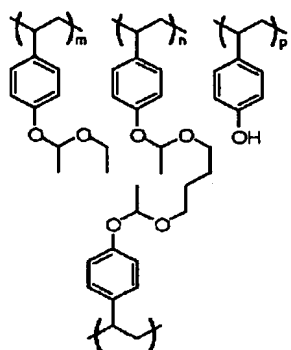
61



ポリマー 1
 $m:n=0.35:0.65$
 $M_w 11,000 \text{ } M_w/M_n 1.10$



ポリマー 2
 $m:n:p=0.20:0.12:0.68$
 $M_w 11,000 \text{ } M_w/M_n 1.10$

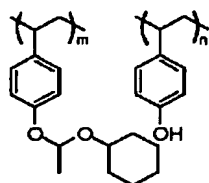


ポリマー 3
 $m:n:p=0.35:0.05:0.6$
 $M_w 16,000 \text{ } M_w/M_n 1.40$

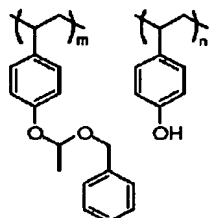
【 0 1 4 3 】

【 化 5 5 】

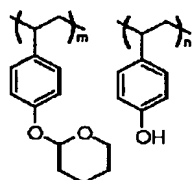
63



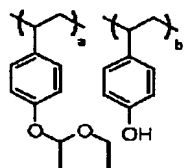
ポリマー 4
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 11,000$ $M_w/M_n 1.10$



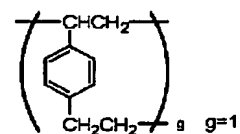
ポリマー 5
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 11,000$ $M_w/M_n 1.10$



ポリマー 6
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 11,000$ $M_w/M_n 1.10$



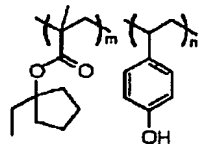
ポリマー 7 分岐数 3
 $a:b=0.3:0.7$
 $M_w 11,000$ $M_w/M_n 1.20$



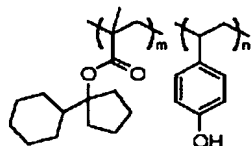
【 0 1 4 4 】

【 化 5 6 】

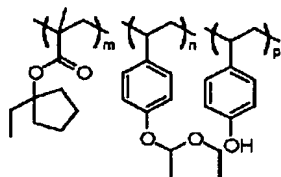
65



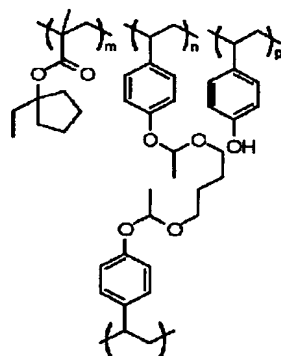
ポリマー 8
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.68$



ポリマー 9
 $m:n=0.26:0.74$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.73$



ポリマー 10
 $m:n:p=0.25:0.07:0.68$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.77$

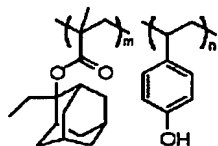


ポリマー 11
 $m:n:p=0.25:0.05:0.7$
 $M_w 15,000$ $M_w/M_n 1.92$

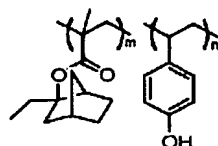
【 0 1 4 5 】

【 化 5 7 】

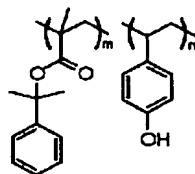
67



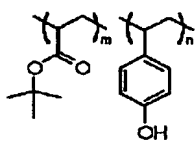
ポリマー 12
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.68$



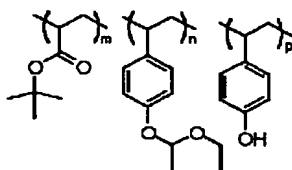
ポリマー 13
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 12,000$ $M_w/M_n 1.60$



ポリマー 14
 $m:n=0.3:0.7$
 $M_w 12,000$ $M_w/M_n 1.63$



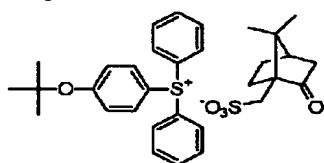
ポリマー 15
 $m:n=0.4:0.6$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.70$



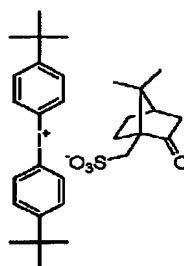
ポリマー 16
 $m:n:p=0.3:0.1:0.6$
 $M_w 13,000$ $M_w/M_n 1.75$

【0146】

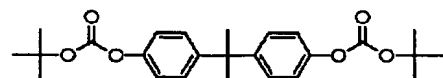
【化58】



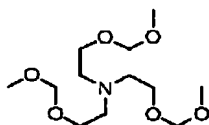
PAG1



PAG2



DRI1



TMMEA

【0147】

【表1】

【実施例】

ポリマー (重量部)	阻発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	粘度 (μC)	漏り率 (nm)	高型PED (nm)
ポリマー-1(15) ポリマー-8(85)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	10	+10
ポリマー-2(20) ポリマー-8(80)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	6	15	+8
ポリマー-3(17) ポリマー-8(73)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8.5	10	+5
ポリマー-4(20) ポリマー-8(80)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	6	14	-8
ポリマー-5(20) ポリマー-8(80)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8.5	16	-7
ポリマー-6(30) ポリマー-8(70)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	9.0	18	-10
ポリマー-7(15) ポリマー-8(85)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7.0	10	+8
ポリマー-8(20) ポリマー-9(80)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	6	8	-5
ポリマー-10(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	12	+12
ポリマー-5(10) ポリマー-11(90)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	6	10	+8
ポリマー-5(10) ポリマー-11(90)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	-	7	8	+5
ポリマー-5(10) ポリマー-11(90)	PAG2 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	2	15	+18
ポリマー-5(25) ポリマー-12(75)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	20	+5
ポリマー-5(25) ポリマー-13(75)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	6	10	+5
ポリマー-5(25) ポリマー-14(75)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	13	+17
ポリマー-5(25) ポリマー-14(75)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	DRI1	6	15	+18

【0148】

【表2】

〔比較例〕

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	粘度 (μC)	導引層 (nm)	真空PED (nm)
ポリマー-1(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	10	+123
ポリマー-2(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8.5	13	+85
ポリマー-3(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8.5	8	+88
ポリマー-4(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	12	+55
ポリマー-5(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	12	+40
ポリマー-6(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	16	+44
ポリマー-7(20)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	10	+126
ポリマー-8(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8.5	18	-42
ポリマー-9(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	13	-77
ポリマー-11(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	18	-25
ポリマー-12(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	8	24	-30
ポリマー-13(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	16	-33
ポリマー-14(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	7	14	-43
ポリマー-15(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	16	55	+10
ポリマー-16(100)	PAG1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	-	13	48	-16